

007119492

WPI Acc No: 1987-119489/ 198717

New (meth)acrylic acid fluoroalkyl oligomers - used to produce graft polymers, prep'd. by telomerisation of mercapto-acetic acid with fluoroalkyl (meth)acrylate

Patent Assignee: DAIKIN KOGYO KK (DAIK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62063560	A	19870320	JP 85204092	A	19850916	198717 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85204092 A 19850916

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62063560	A		4		

Abstract (Basic): JP 62063560 A

(Meth)acrylic acid fluoroalkyl oligomers of formula (I) are new, (where R' = H or Me; A = -(CH₂)_rCH(OR₅)CH₂-, -(CH₂)_s- or -SO₂N(R₆)(CH₂)_u-; R₅ = 1-18C acyl gp.; R₆ = H or 1-12C alkyl; r = 0 or 1; s = 1-4; u = 2-12; R_f = 5-21C perfluoroalkyl; n = 1-100).

(I) is prep'd. by the telomerisation of mercaptoacetic acid with a fluoroalkyl (meth)acrylate of formula

CH₂=CR-COO-A-R_f (II)

The reaction is pref. effected at 30-80 deg.C in the presence of an initiator such as AIBN. The graft polymer is prep'd. by reacting (I) with glycidyl (meth)acrylate or 2-hydroxyethyl (meth)acrylate at 60-100 deg.C to give a macromonomer, which is subjected to the homopolymerisation or the radical polymerisation with (meth)acrylic acid or its ester.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-63560

⑬ Int.Cl.

C 07 C 149/20
C 08 F 20/38
299/00

識別記号

MMU
MRN
101

厅内整理番号

7188-4H
A-8319-4J
6714-4J
6714-4J

⑭公開 昭和62年(1987)3月20日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全4頁)

⑮発明の名称

(メタ)アクリル酸フルオロアルキルオリゴマー及びその誘導体

⑯特願 昭60-204092

⑰出願 昭60(1985)9月16日

⑱発明者 山下 雄也 名古屋市千種区赤坂町4丁目25

⑲発明者 中條 善樹 名古屋市天白区天白町平針長田999-1

⑳出願人 ダイキン工業株式会社 大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル

㉑代理人 弁理士 田村 嶽

明細書

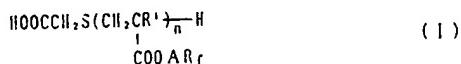
(2) 一般式(Ⅰ)

1. 発明の名称

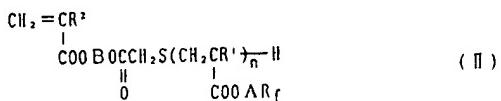
(メタ)アクリル酸フルオロアルキル
オリゴマー及びその誘導体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(Ⅰ)

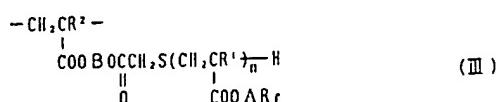


(ただし R' は H または CH_3 、 A は
 $-(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OR}^s)\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_s-$ または
 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^t)(\text{CH}_2)_u-$ 、 R^s は炭素数 1 ~ 18 のアシ
ル基、 R^t は H または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、
 r は 0 または 1、 s は 1 ~ 4 の整数、 u は 2 ~
12 の整数、 R^s は炭素数 5 ~ 21 のバーフルオロ
アルキル基、 n は 1 ~ 100 の整数を示す。) で表わさ
れる(メタ)アクリル酸フルオロアルキルオリゴマ
ー。

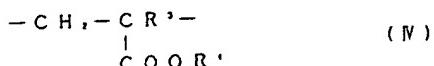


(ただし R' 及び R^2 はそれぞれ H または CH_3 、 A
は $-(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OR}^s)\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_s-$ または
 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^t)(\text{CH}_2)_u-$ 、 R^s は炭素数 1 ~ 18 のアシ
ル基、 R^t は H または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、
 r は 0 または 1、 s は 1 ~ 4 の整数、 u は 2 ~
12 の整数、 B は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ または
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 R^f は炭素数 5 ~ 21 のバーフルオロ
アルキル基、 n は 1 ~ 100 の整数を示す。) で表わ
されるポリ[(メタ)アクリル酸フルオロアルキル]
マクロモノマー。

(3) 一般式(Ⅲ)の構成単位 1 ~ 100 重量%



及び一般式(Ⅳ)の構成単位 0 ~ 99 重量%



から成る数平均分子量5,000~500,000のグラフトポリマー(ただしR'、R'及びR'はHまたは CH_3 、R'はHまたは炭素数1~5のアルキル基、Aは $-(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OR}')\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_s-$ または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')(\text{CH}_2)_u-$ 、R'は炭素数1~18のアシル基、R'はHまたは炭素数1~12のアルキル基、rは0または1、sは1~4の整数、uは2~12の整数、Bは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、R'は炭素数5~21のバーフルオロアルキル基、nは1~100の整数を示す。)

3. 発明の詳細な説明

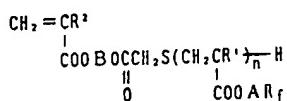
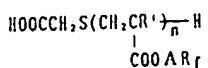
(産業上の利用分野)

本発明は新規な(メタ)アクリル酸フルオロアルキオリゴマー、これとグリシル(メタ)アクリレートとの反応により得られるポリ[(メタ)アクリル酸フルオロアルキル]マクロモノマー及び更

はそのエステル、枝部分がポリ(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステルのグラフトポリマーを得ることができる。本発明のグラフトポリマーは汎用ポリマーに添加して、表面改質を行うことができる。

(問題点を解決するための手段)

本発明は一般式(I)の(メタ)アクリル酸フルオロアルキオリゴマー、一般式(II)のポリ[(メタ)アクリル酸フルオロアルキル]マクロモノマー及び一般式(III)の構成単位の1~100重量%及び一般式(IV)の構成単位の0~99重量%から成る数平均分子量5,000~500,000のグラフトポリマーに係る。



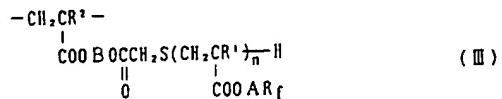
にこのマクロモノマーの単独重合又はこれと(メタ)アクリル酸もしくはそのエステルとの共重合により得られるグラフトポリマーに関する。

(従来の技術)

従来知られている官能基を有するフルオロアルキルアクリレート重合体は、フルオロアルキルアクリレートモノマーと官能基を有するアクリレートモノマーの混合物を連鎖移動剤の存在もしくは不存在下にラジカル重合開始剤を用いて重合することにより得られている。

(発明が解決しようとする問題点)

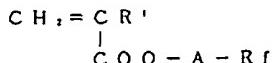
本発明の目的はマクロモノマー法によるテイラードなグラフトポリマーを合成することにあり、官能基としてバーフルオロアルキル基を選び、そのマクロモノマーをラジカル連鎖移動法により合成した。これを単独重合又はこれと(メタ)アクリル酸もしくはそのエステルとラジカル共重合することにより、幹部分がポリ(メタ)アクリル酸又



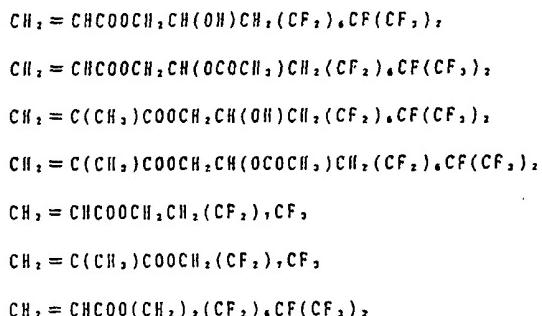
(ただしR'、R'及びR'はHまたは CH_3 、R'はHまたは炭素数1~5のアルキル基、Aは $-(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OR}')\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_s-$ または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')(\text{CH}_2)_u-$ 、R'は炭素数1~18のアシル基、R'はHまたは炭素数1~12のアルキル基、rは0または1、sは1~4の整数、uは2~12の整数、Bは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、R'は炭素数5~21のバーフルオロアルキル基、nは1~100の整数を示す。)

- (I) 本発明の一般式(I)の(メタ)アクリル酸フルオロアルキルオリゴマーはメルカブト酢酸をテロゲンとして一般式(V)

(II)



(ただし R'、A 及び RF は前記に同じ)で表わされる(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステルをタキソーゲンとするテロマーであり、公知のテロマー化反応により得られる。反応は AIBN 等の開始剤の存在下に、約 30~80°C で行うのが好ましい。上記において RF は炭素数 5~21 の直鎖状、分枝状または環状のパーカルオロアルキル基であつて良い。好ましいタキソーゲンの具体例としては次のものが挙げられる。



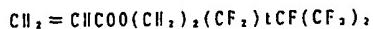
えばトリフルオロトリクロロエタン、メタキシレンヘキサフルオライドなどとの混合物またはベンゾトリフルオライドなどが好ましい。重合温度は通常約 30~80°C が好ましく、重合開始剤は、ラジカル重合開始剤、例えば 4,4'-アソビスイソブチロニトリル(AIBN)、ブチルバーオキサイドなどが好ましい。

(実施例)

以下に実施例を挙げて説明する。

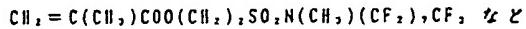
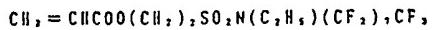
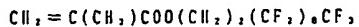
実施例 1

内容積 100cc のフラスコにベンゼンートリフルオロトリクロロエタン混合溶液(容量比 1:1) 50cc 及び第 1 表に記載の量の



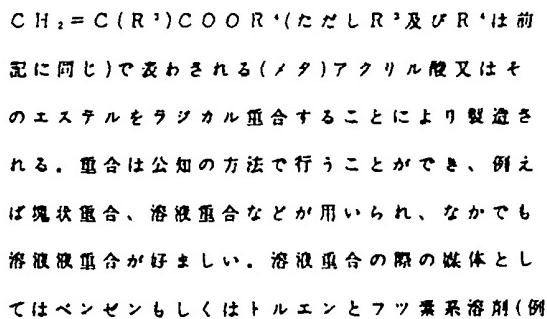
t = 6, 8, 10, 12 の混合物(平均 7.2、平均分子量 628)(FA という)、

HSCH₂COOH(MerA という)、及び AIBN を加え、同様に第 1 表に記載の条件で反応を行った。



本発明の一般式(I)のポリ((メタ)アクリル酸フルオロアルキル)マクロモノマーは上記で得られたオリゴマーとグリシル(メタ)アクリレート又は 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させることにより製造される。反応は一般に有機溶媒中で約 60~100°C で行うのが好適である。

更に本発明のグラフトポリマーは一般式(I)のマクロモノマーの単独重合又はこれと一般式



反応後、搅拌しながらメタノールを加えて重合体を沈殿させ、沈殿した重合体をベンゼンートリフルオロトリクロロエタン混合溶液(容量比 1:1)に溶解し、搅拌しながらメタノールを加えて再沈殿させて 60°C で減圧乾燥した。なお得られた重合体の数平均分子量(末端基(COOH 基)滴定法による)を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例	F A (g)	MerA (g)	AIBN (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収量 (g)	Mn
1	10	0.5	0.1	60	6	4	6000

実施例 2

実施例 1 で得られたオリゴマー 4 g とグリシルメタアクリレート 0.3 g をベンゼンートリフルオロトリクロロエタン混合溶液(容量比 1:1) 50cc 中に加えて 80°C で 5 時間反応させた。以下実施例 1 と同様にして Mn = 6,200 のマクロモノマー 4 g を得た。

実施例3~6

第2表に記載のマクロモノマーをメチルメタクリレート(MMA)と表記載の割合で0.5mole%のAIBNの存在下、アセトン中で60℃、100時間の条件でラジカル共重合を行つてグラフトポリマーを得た。得られたグラフトポリマーの収率、物性を同様第2表に示す。尚、ポリマー中のマクロモノマーの割合は¹H-NMRにより分析した。

第 2 表

実 施 例	原 料		グラフトポリマー			
	マクロモノマー (wt%)	Mn (wt%)	MMA 收 率 (%)	マクロモノマー (wt%)	GPC Mn の数	GPC 分枝 の数
3	50.0	2700	50.0	9.4	60	15000 3.3
4	49.7	2700	50.3	14.5	60	17000 3.8
5	63.6	2700	38.4	32.8	50	20万 37
6	49.6	24000	50.4	23.0	80	- -

試験例1

実施例3のグラフトポリマーをポリメチルメタクリレートに種々の添加量で添加してガラス上に成膜してフィルムを得た。このフィルム表面の水に対する接触角を測定した結果を第3表に示す。

第 3 表

グラフトポリマー の添加量 (wt%)	接 触 角 (度)	
	空気側表面	ガラス側表面
0.01	105	65
0.03	109	70
0.1	109	70
0.3	110	73
1.0	110	105

(以上)

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代 理 人 弁理士 田 村 嶽